

1.2x10⁻⁵ Pa の酸素、エチレンに接触しているCs およびRe 添加Ag 触媒表面のin situ XPS 分析

その他（別言語等） のタイトル	In situ XPS Analysis of Cs and Re-doped Silver Catalyst Surfaces Exposed to Oxygen and Ethylene at 1.2x10 ⁻⁵ Pa
著者	宮本 政明, 千田 卓也, 荒山 岳人, 菖蒲 明己
雑誌名	室蘭工業大学紀要
巻	61
ページ	63-73
発行年	2012-03-27
URL	http://hdl.handle.net/10258/1007

1.2×10^{-5} Pa の酸素、エチレンに接触している Cs

および Re 添加 Ag 触媒表面の in situ XPS 分析

宮本 政明^{*1}、千田 卓也^{*2*3}、荒山 岳人^{*2*4}、菖蒲 明己^{*2*5}

In situ XPS Analysis of Cs and Re-doped Silver Catalyst Surfaces

Exposed to Oxygen and Ethylene at 1.2×10^{-5} Pa

Masaaki MIYAMOTO^{*1}, Takuya CHIDA^{*2*3}, Taketo ARAYAMA^{*2*4}, and Akimi AYAME^{*2*5}

(原稿受付日 平成 23 年 5 月 25 日 論文受理日 平成 24 年 1 月 19 日)

Abstract

Dynamic behaviors of electronic charges and surface concentrations of Cs, Re, and O on self-supporting disc surfaces of Cs and Re-doped Ag powder catalyst during the operation of O₂- and C₂H₄-jet were measured at 1.2×10^{-5} Pa and 483 K using a conventional XPS. Exposure of the disc surface to O₂-jet caused slight oxidations of Cs and Re, mild migrations of Cs and Re into bulk phase, and an increase of surface oxygen concentration with exposure time, while the exposure to C₂H₄-jet resulted in a slight reduction of Cs and a decrease of surface oxygen concentration. Deconvolution of O1s spectra resulted in five core spectra, of which the composition ratio changed drastically with exposure time. Furthermore, relationships between the parameters mentioned above and pressure of active gases in contact with the disc surface were discussed.

Keyword: XPS, in situ measurement, Cesium, Rhenium, Silver catalyst, Oxydation state, Surface oxygen species.

1 緒 言

固体触媒表面の化学状態変化もしくは表面反応を X 線光電子分光法(XPS)、X 線吸収端近傍構造法(NEXAFS)でダイナミックに in situ 測定することが求められて久しい。しかし、このダイナミックな測定をするには元素からの二次電子放出確率の低さおよび表面吸着物質の存在量の少なさと滞留

時間の短さがネックとなり汎用の装置では感度が稼げない。十分な感度を得るには放射光施設で得られる X 線源の利用と気体接触圧力を高めることが望まれている。しかし、X 線源強度を上げすぎると共存する微量元素が触媒作用の主体を担う固体触媒表面の場合は表面ダメージが起きてダイナミック測定には不向きな場合もあり得るので注意が必要である。今、考え得る最適な方法の一つとして静電半球型エネルギー分析器(HSA)の前部に新たに 1, 2 の作動排気室と複数の電子収束レンズ系を設置して、大気圧近傍の気体に接触している試料から放出される光電子の捕捉確率を高める方法が考えられる。この方法が可能であれば、大気圧下の反応中の表面を直接ダイナミックに観測す

*1 室蘭工業大学 機器分析センター

*2 室蘭工業大学 旧応用化学科

*3 昭和真空 (株)

*4 日東分析テクノセンター

*5 室蘭工業大学名誉教授

ることが可能となるであろう。最近、第三世代の放射光施設の X 線源を用い、上記の差動排気系を設けた Ambient Pressure XPS(AP-XPS)装置を試作し、測定を試みているいくつかの研究グループがある⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾。彼らは 1～数 Torr 程度の気体に接触している表面からの光電子を測定し、反応中の表面吸着種を捉えることに成功している。特に、近藤らの 1, 2 の差動排気系とその 1 段目の先端に 1 mm ϕ のアパーチャーを設けて試料表面に近接させ、試料からの光電子を最大限取り込めるように試作した AP-XPS 装置と軟 X 線を使用した研究⁽⁴⁾が注目される。しかし、いずれも金属 Pd⁽³⁾、Ag(111)表面⁽⁴⁾、Pt(111)表面⁽⁵⁾、Pt(110)表面⁽⁶⁾、Rh_{0.5}Pd_{0.5} 微粒子表面⁽⁷⁾などの純物質もしくはそれに準ずる金属表面であり、微量元素は含まれていない。

著者らの一人は、Ar⁺スパッタリングで清浄化した CsRe-Ag 触媒表面に、 5×10^{-6} Pa の O₂-jet を接触させながら *in situ* XPS 測定を試み、表面(酸化)状態のダイナミックな変化の追跡が可能であることを報告してきた⁽⁸⁾⁽⁹⁾。同様の試みを Bi-Mo 複合酸化物表面⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、アルカリ金属添加 TiO₂ 表面⁽¹²⁾、Y-Ba-Cu-O 高温超伝導体⁽¹³⁾について行ない、成功している。その後、前処理室(PTC)内で H₂還元、O₂酸化をした CsRe-Ag 表面上で得られた Cs, Re の酸化状態と表面濃度は、Ar⁺スパッタリング清浄化表面に関する結果とは一致しないことが判明した⁽¹⁴⁾。その主たる原因は Ar⁺スパッタリングによる表面ダメージの大きさ(特に微量添加元素で激しく起こる)に起因するものであった。

本研究の一つの目的は、汎用 XPS と gas-jet 法⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹²⁾、および表面ダメージの起こらない方法で清浄化した CsRe-Ag 表面を用いて、 10^{-5} Pa 台の O₂-jet、C₂H₄-jet に接触している時の表面状態を *in situ* 測定し、そのダイナミックな挙動を明らかにするとともに、酸素以外の表面吸着物を確認できるか否かを知ることであった。

一方、これまで超高真空(UHV)装置内で測定された固体表面状態と大気圧(もしくは加圧雰囲気)下におかれた同表面の状態とは類似性に乏しい、または、異なると考えられ、特に金属元素の化学(酸化)状態の解釈には疑問がもたれていた。同様のことは、PTC 内で $133 \sim 10^5$ Pa の気体に接触させた表面と UHV 下の gas-jet に接触させて得られる表面についても言えるであろう。そこで、本研究では、CsRe-Ag 表面を $133 \sim 10^3$ Pa 台と 10^{-5} Pa 台の気体に接触させた時の終状態を測定して比較することで、表面化学状態と圧力差の関係を議論でき

ると考え、前報⁽¹⁴⁾で報告した PTC 内、483 K、133 Pa の O₂、C₂H₄ に接触させた CsRe-Ag 触媒表面の測定・解析結果と本研究で得られる結果を比較して、表面化学状態と気体圧力との関係に考察を加えることとした。

2 実験

使用した XPS 装置、その設定条件、操作条件は全て前報⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹²⁾と同じで、光電子取り込み時間は一元素あたり 3～5 min とした。Gas-jet 法は分析チャンバーに取り付けたリニアモーション装置と超高真空流量制御バルブを介して設置したステンレスパイプで試料表面上に導き、所定の気体を表面に接触させた⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾。CsRe-Ag 触媒の調製・ガス類の詳細は前報⁽¹⁴⁾のとおりである。

3 実験結果と考察

Ag3d_{5/2} の束縛エネルギー(BE)は 368.1 ± 0.1 eV、半値幅(fwhm)は 1.1 ± 0.1 eV であり、本研究を通して不変であった。図 1 はこれら測定中の試料表面の清浄度を C1s スペクトルで示したものである。H₂ ガス接触(処理)後に存在していた炭素を含む物質(スペクトル a,e,h)は O₂酸化によって表面から消失し(b,f,i,j)、C₂H₄ を接触させた表面上にも存在していない(c,g,k)ことが明らかである。なお、C-series における C1s スペクトルは B-series のスペクトルと同一であった。

3.1 前処理表面と gas-jet 接触表面

UHV 装置導入直後の分析結果を Initial として表 1 に示してある。試料 disc 作成時、および、試料台への取り付け時の大気接触によって酸化された状態にあったため、Cs3d_{5/2} の BE は 723.9 eV、Re4f_{7/2} の BE は 46.0 eV で、表面濃度は Cs, Re それぞれ 5.3, 1.2 atom% であった。同試料を PTC 中で 483 K、3 h の H₂還元を行った表面を、同温度で 633 Pa の O₂ 中 3 h 酸化、引き続き 633 Pa の C₂H₄ に 3 h 接触させた表面をそれぞれ分析した。この後、この最終表面に分析室内で 483 K、 1.2×10^{-5} Pa の O₂-jet に接触させながら表面状態の経時変化を追跡した。これら一連の実験を A-series とした。B-series では PTC 内での H₂還元後の O₂酸化表面に 483 K、 1.2×10^{-5} Pa の C₂H₄-jet を接触させながら表面状態変化を追跡した。B-series では C₂H₄ 接触時の Cs3d、Re4f スペクトルの変化、

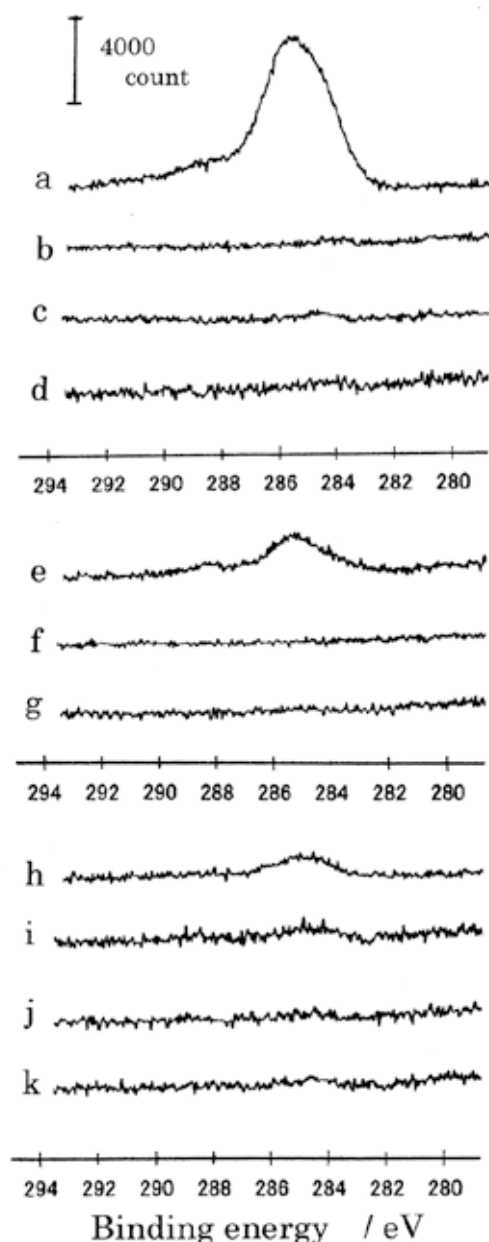


図1 接触時間 180 min 後の C1s スペクトル
A-series: a 655 Pa-H₂; b 655 Pa-O₂; c 655 Pa-C₂H₄;
d 1.2x10⁻⁵ Pa O₂-jet;
B-series: e 655 Pa-H₂; f 655 Pa-O₂;
g 1.2x10⁻⁵ Pa C₂H₄-jet;
D-series: h 1330 Pa-H₂, 240 min; i 1.2x10⁻⁵ Pa O₂-jet, 15 min; j 1.2x10⁻⁵ Pa O₂-jet, 180 min; k 1.2x10⁻⁵ Pa C₂H₄-jet;

表面濃度の変化が小さかったので、583 K で C₂H₄-jet 接触を試みたのが C-series である。A および B-series で観測された Cs3d, Re4f, O1s のスペクトル形状の変化は前報⁽¹⁴⁾の図 3A, 図 3B とほぼ同じであった。図 2 は C-series で得られた各スペクトルを示している。また、これら一連の実

験で得られた BE 値と表面濃度を表 1 にまとめて示した。

PTC 内で 483 K, H₂, O₂, C₂H₄ 接触に伴う Cs, Re, O の BE 値および表面濃度の変動は前報⁽¹⁴⁾で報告した挙動と同じであった。すなわち、H₂ 接触時、O₂ 接触時にはそれぞれ、Re は Re⁰ への還元と Re⁷⁺ への酸化、Cs と Re はバルクから表面層への拡散移動とその逆方向の拡散移動が起きていた。同様に、基本的に酸化状態にある Cs も還元側へ、酸化側へとシフトを繰り返した。

3.2 O₂-jet への接触

ここでは、PTC 中 C₂H₄ で還元した表面が 483 K, 1.2 x10⁻⁵ Pa の O₂-jet に接触している時の測定結果 (A-series) について説明する。Cs3d_{5/2} は 0.2 eV 低 BE 側へシフトし、Re4f_{7/2} は 0.4 eV 高 BE 側へのシフトを起こし、Cs と Re はともに酸化されていることが分かった⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾。表面濃度においては、O は経時的に 19.9 から 25.2 atom% に増大し、同時に Cs は 0.9、Re は 0.2 atom% それぞれ減少した。これらの結果は、Cs と Re の酸化反応が O₂-jet との接触に伴って促進され、Cs と Re の一部がバルク内へ移動していたことを示している⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾。

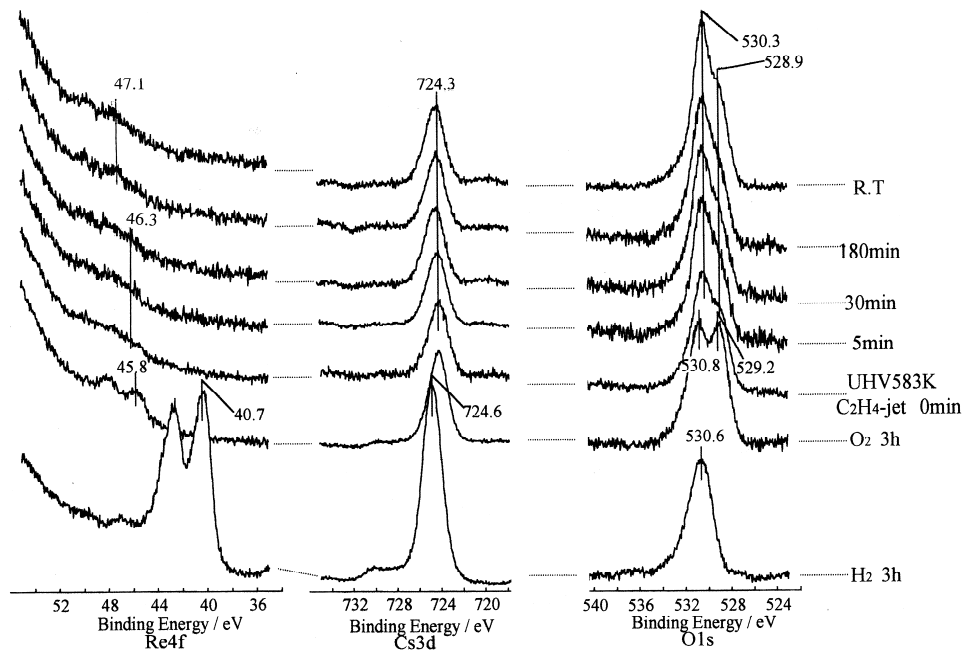
3.3 C₂H₄-jet への接触

B-series における O₂ 酸化表面が C₂H₄-jet に接触している時には、O 濃度が 20.7 から 17.4 atom% へと減少したが、Cs と Re はそれぞれ 6.6 から 6.2 atom%、0.8 から 0.7 atom% となり変化は小さかった。一方、接触開始後 15 分以内に観測された Cs3d_{5/2} の 723.8 から 724.1 eV へのシフトは還元側に移行したことを示唆している⁽¹⁴⁾。Re4f_{7/2} の 45.8 eV と 46.0 eV は同じ酸化状態 Re⁷⁺ にあることを示している⁽¹⁴⁾。C-series の 583 K での C₂H₄-jet への接触時では、Cs の還元と Cs, Re の表面濃度の減少がより一層明確に現われた。Re4f_{7/2} の 46.3 から 47.1 eV へのシフトについては、Re4f スペクトルのノイズレベルが大きく、その真偽と理由は不明であるが、Re⁷⁺ の状態にあると思われる。O1s は 530.8, 529.2 eV から 530.3, 528.9 eV にシフトしているが、これらは、C₂H₄ との反応に伴う表面酸素濃度の減少 (20.4 から 16.3 atom% に減少) が原因であり、表面酸素種 (O1s コアスペクトル) の組成がより低い BE 値をもつ酸素種側へ移行したため (後述) と考えられる。

B および C-series における C₂H₄-jet 接触中の Cs と Re の表面濃度の減少は H₂ 還元時の変化とは

表 1 前処理表面および O₂-jet, C₂H₄-jet に接触している表面上の Cs3d_{5/2}, Re4f_{7/2}, O1s の束縛エネルギー(BE)と Cs, Re, O の表面濃度

Pretreatment in PTC ^a	Condition in AC ^b			Binding energy (eV)			Surf. conc. ^d (atom%)		
	Atmos. ^c	Temp. (K)	Time (min)	Cs3d _{5/2}	Re4f _{7/2}	O1s	C _{Cs}	C _{Re}	C _O
(Initial)	UHV	rt.		723.9	46.0	530.2 529.2	5.3	1.2	21.8
[A]-series :									
H ₂ , 3 h	UHV	rt.		724.6	40.7	530.6	12.1	5.6	19.5
O ₂ , 3 h	UHV	rt.		723.8	45.8	530.9 529.2	7.0	0.7	24.2
C ₂ H ₄ , 3 h	UHV	rt.		724.2	45.8	530.9 529.2	7.0	0.8	19.9
	O ₂ -jet	483	0	724.2	45.9	530.9 529.2	7.0	0.8	19.9
		483	15	724.1	46.1	530.9 529.2	7.0	0.7	23.9
		483	180	724.0	46.2	530.9 529.2	6.1	0.6	25.2
	UHV	rt.		724.0	46.0	530.9 529.2	6.1	0.7	24.2
[B]-series :									
H ₂ , 3 h	UHV	rt.		724.6	40.7	530.9 529.2	12.0	5.0	13.2
O ₂ , 3 h	UHV	rt.		723.8	45.8	530.9 529.2	6.6	0.8	20.7
	C ₂ H ₄ -jet	483	0	723.9	46.0	530.9 529.2	6.9	0.8	19.3
		483	15	724.1	46.0	530.9 529.2	6.4	0.7	18.3
		483	180	724.1	46.0	530.9 529.2	6.2	0.7	17.4
	UHV	rt.		724.1	46.0	530.9 529.2	6.1	0.7	17.2
[C]-series :									
H ₂ , 3 h	UHV	rt.		724.6	40.7	530.6	12.3	5.2	14.2
O ₂ , 3 h	UHV	rt.		723.8	45.8	530.8 529.2	6.8	0.7	20.4
	C ₂ H ₄ -jet	583	0	724.3	46.3	530.3 528.9	5.9	0.5	19.8
		583	15	724.3	46.3	530.3 528.9	5.5	0.5	18.8
		583	180	724.3	47.1	530.3 528.9	4.0	0.3	16.3
	UHV	rt.		724.3	47.1	530.3 528.9	4.0	0.3	16.3

^a PTC 内, 483 K, 655 Pa での前処理.^b 分析室(AC)内の試料環境.^c このときの UHV は 3×10^{-7} Pa,Gas-jet は 1.2×10^{-5} Pa で作動させた. ^d 表面濃度(C_{Cs}, C_{Re}, C_O はそれぞれ Cs, Re, O の表面濃度).図 2 583 K で 1.2×10^{-5} Pa の C₂H₄-jet 接触している時の Re4f, Cs3d, O1s スペクトル

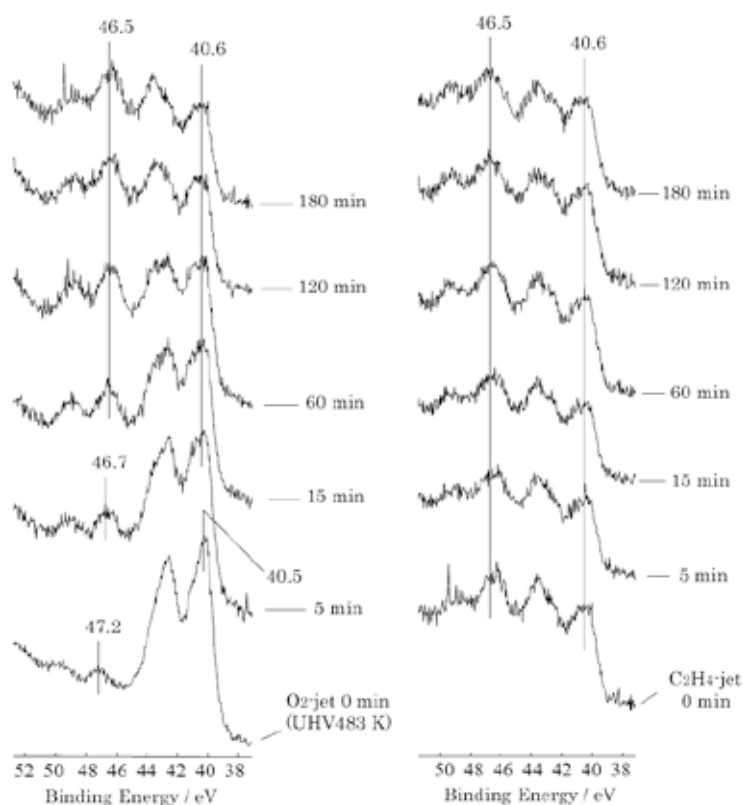


図 3A H₂ 処理表面が 1.2x10⁻⁵ Pa の O₂-jet, 引き続き C₂H₄-jet に接触している時(D-series)の Re4f スペクトルの変化

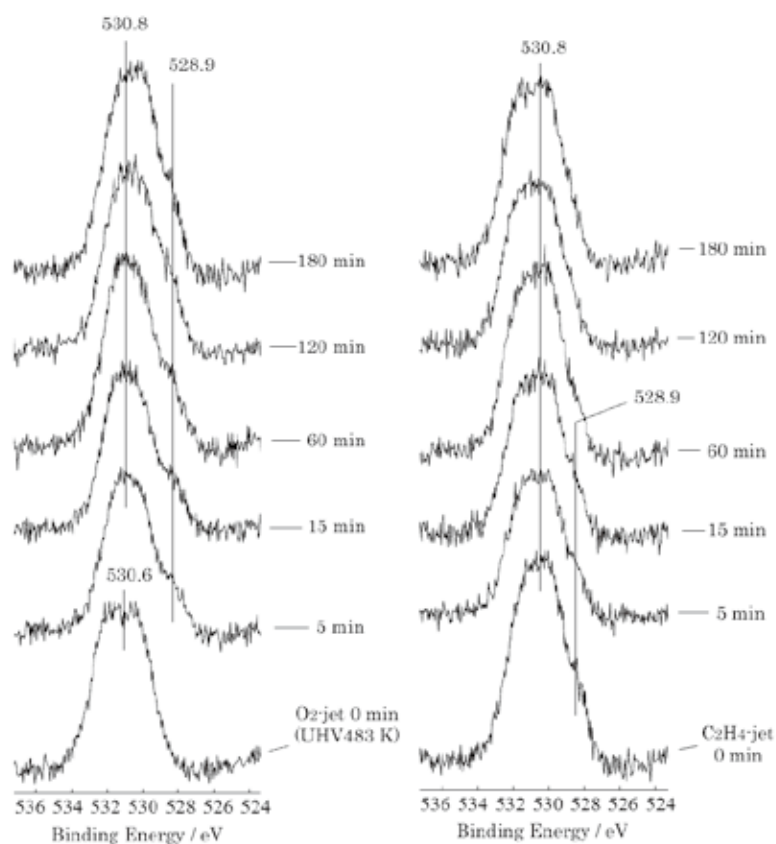


図 3B H₂ 処理表面が 1.2x10⁻⁵ Pa の O₂-jet, 引き続き C₂H₄-jet に接触している時(D-series)の O1s スペクトルの変化

逆方向への動きである。A-series の結果によると PTC 内 655 Pa の C_2H_4 接触時では Cs, Re 濃度の変化は起きていない(表 1)。

PTC 内での H_2 と C_2H_4 接触時の Cs と Re の表面濃度の増減現象については、 H_2 と C_2H_4 の分子サイズの差異で説明できる⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾。すなわち、 H_2 分子または H 原子は Ag バルク内へ潜り込んで Cs, Re の酸化物を還元するため、還元された Cs, Re は表面層へ拡散移動する。 C_2H_4 分子はサイズが大きいのでこのような潜り込みは起こらず、Cs, Re の表面への移動も起こらない。では C_2H_4 -jet 接触中の Cs, Re の濃度減少はなぜ起きているのか？ UHV 下で 483, 583 K に加熱されている試料表面が C_2H_4 -jet の高速ガス流体に曝されているため、Cs, Re の揮散・昇華、あるいは、 C_2H_4 分子によるスパッタリング現象が起きているのかもしれない。

3.4 O_2 -jet と C_2H_4 -jet への連続接触

図 3A, 3B は PTC 中 1330 Pa, 4 h の H_2 還元表面に 1.2×10^{-5} Pa の O_2 -jet を 3 h、引き続き同圧力の C_2H_4 -jet を 3 h 接触させている時(D-series)に観測された Re4f と O1s のスペクトルをそれぞれ示している。試料温度はいずれも 483 K であった。Cs3d スペクトルの形状は図 2 と同様であった。この一連の測定中における C1s スペクトルは図 1 の h, i, j, k の通りであり、 H_2 還元後に若干残っていた炭素種は O_2 -jet 接触中に酸化脱離されて消失し、

C_2H_4 -jet 接触中でも炭素含む吸着種の生成は起きていなかった。

このときの H_2 還元表面の Cs3d_{5/2} は 724.6 eV にあったが、Re は充分還元されてはいなかった。そのまま O_2 -jet へ接触させると、Cs3d スペクトルはほとんど変化しなかった。一方、Re4f スペクトルは複雑なパターンを示し、40.6、46.5 eV 以外に 42.7 eV 付近にもピークが見られ、かつ、スペクトル形状は微妙に変化した。Re4f スペクトルは 4f_{7/2} と 4f_{5/2} のダブルレットであるのでこのまま帰属は出来ない。測定された Re4f スペクトルをピーク分割(deconvolution)すると、4f_{7/2} のピークは 40.6、41.6、46.7 eV に現われ(図 4A)、40.6 eV は Re^0 に、41.6 eV は Re^{3+} に、46.7 eV は Re^{7+} にそれぞれ帰属された⁽¹⁴⁾。これらの組成比は接触時間とともに変化した、 Re^0 , Re^{3+} が Re^{7+} へ酸化されて一定値を示すようになった(図 4B)。なお、O の表面濃度は 15.8 から 25.1 atom% へ増加し、Cs, Re の表面濃度はそれぞれ 12.8 から 11.8 atom% へ、4.1 から 2.6 atom% に減少していた(表 2)。後者は酸素酸化に伴う Cs, Re のバルク内への移動によるものと思われる⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾。

表 2 D-series における Cs, Re, O の表面濃度の変化

Pretreatment in PTC	Condition in AC			Surf. conc. (atom%)				
	Atmos.	Temp.	Time	C _{CS}	C _{Re}	C _O		
		(K)	(min)					
[D]-series :								
H ₂ , 3 h	UHV	rt.		12.8	4.1	15.8		
		O ₂ -jet	483	0	12.8	4.1	15.8	
			483	15	12.7	4.1	22.3	
			483	30	12.7	3.8	23.0	
			483	60	12.7	3.4	23.4	
			483	120	12.2	3.0	24.1	
			483	180	11.8	2.6	25.1	
	C ₂ H ₄ -jet		483	0	11.7	2.4	25.0	
				483	15	11.6	2.4	23.2
				483	30	11.6	2.3	22.5
				483	60	11.5	2.3	21.9
				483	120	11.3	2.2	19.9
				483	180	11.3	2.2	19.3

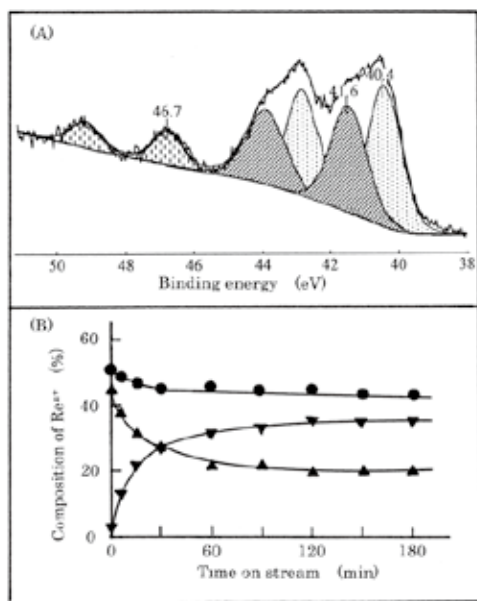


図 4 (A) O_2 -jet 開始 5 min 後の Re4f スペクトルのピーク分割
(B) O_2 -jet 接触時の(●) Re^0 , (▲) Re^{3+} , (▼) Re^{7+} の組成変化

引き続き行なわれた C_2H_4 -jet への接触中では、Cs3d_{5/2} は 724.6 から 724.9 eV まで +0.3 eV 還元側へシフトしたが、Re4f_{7/2} の 3 種のスペクトル位置にはほとんど変化はなく、組成比 $\text{Re}^0/\text{Re}^{3+}/\text{Re}^{7+}$ も 44/20/36 でほとんど変化はなかった。Cs と Re の表面濃度はそれぞれ 11.7 から 11.3 atom% へ、2.4 から 2.2 atom% へ変化した。B-および C-series で見られた現象と同じである。当然ながら

ら、O は 25.0 から 19.3 atom%に減少し、O1s は 528.9 eV のショルダーピークをもつ 530.8 eV のスペクトルから 530.8 eV のみのスペクトルとなった。

3.5 表面吸着酸素種の挙動

Ag 上で観測された O1s スペクトルに関しては前報において報告した⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾ように、幅広のスペクトルで、4~5 種類のコアスペクトル(表面吸着酸素種)に分割できた。その一例として A-series, O₂-jet 接触開始 60 min 後の O1s スペクトルの分割結果を図 5 に示した。この例では現われていないが、O₂ 酸化後、O₂-jet 開始直後には物理的吸着酸素種(O₂)_aに帰属される O1s 533.4 eV 付近のスペクトルがしばしば観測されていた。

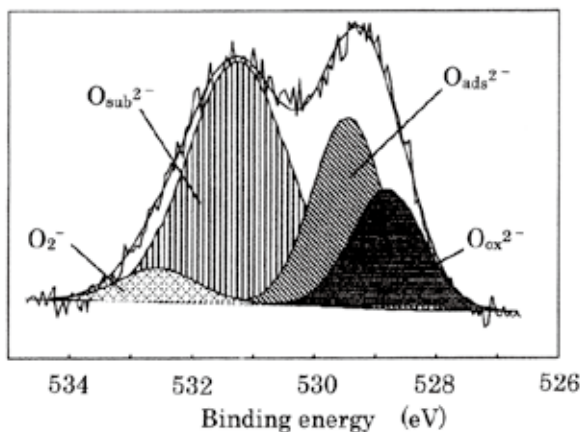


図 5 O₂-jet 接触開始 60 min 後の O1s スペクトルのピーク分割

図 6,7,8 はそれぞれ A, B, D series で得られた O1s スペクトルのピーク分割結果を各表面吸着酸素種の表面濃度の経時変化として図示したものである。図 6 において、PTC 内で 483 K, 655 Pa の H₂還元、O₂酸化させたときの(O₂)_a, O₂⁻, O_{sub}2⁻, O_{ads}2⁻, O_{ox}2⁻の各表面濃度の変化は既報⁽¹⁴⁾と同様であり、C₂H₄ 接触時も同様であった。最も大きく変動したのは Cs₂O に由来する吸着酸素種 O_{ox}2⁻である。次が、O₂⁻種であり、C₂H₄ 接触ではほとんど消失している。上記のような安定した表面を用いて 483 K, 1.2x10⁻⁵ Pa の O₂-jet に接触させている時、接触時間とともに O₂⁻, O_{ads}2⁻, O_{ox}2⁻が増大し、O_{sub}2⁻は若干減少したが、大きな変動ではなかった。(O₂)_aは初期に観測されたが徐々に消失した。O₂-jet 作動中、O_{sub}2⁻, O_{ads}2⁻, O_{ox}2⁻原子状吸着酸素種が大部分を占めているが、図 6 の各コアスペクトルの表面濃度変化は下記の酸素吸着平衡式⁽⁹⁾のステップ(a), (b), (c) が速められている様子を

示唆している。

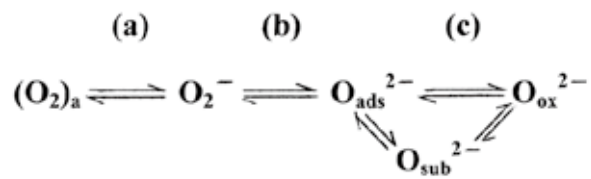


図 7 は O₂酸化表面に 483 K で C₂H₄-jet を接触させている時(B-series) の各表面吸着酸素種濃度の経時変化を示している。O_{ox}2⁻は激しい減少を示し、O_{sub}2⁻はほとんど変化しなかった。(O₂)_aは徐々に消失した。O₂⁻は長時間にわたってゆっくり減少し、逆に O_{ads}2⁻は増大を続けた。O₂⁻の減少は C₂H₄ との反応によるもので、C₂H₄O が生成するときに O_{ads}2⁻ が表面に残される^{(17)~(21)}。

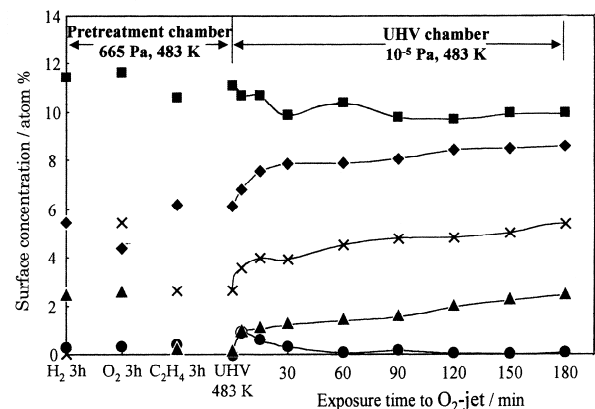


図 6 A-series の測定時の 5 種類の表面酸素種の濃度変化

(●)(O₂)_a, (▲)O₂⁻, (■)O_{sub}2⁻, (◆)O_{ads}2⁻, (X)O_{ox}2⁻

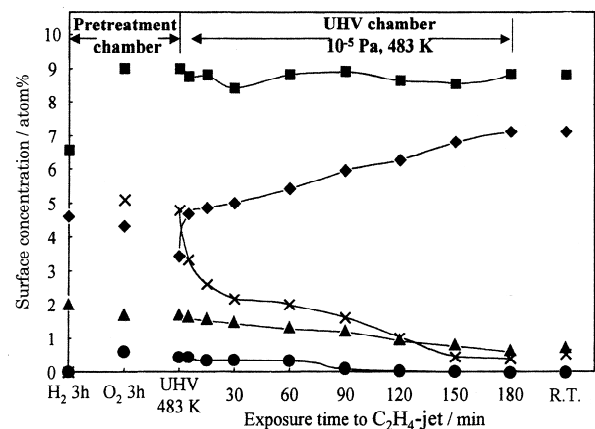


図 7 B-series の測定時の 5 種類の表面酸素種の濃度変化

(●)(O₂)_a, (▲)O₂⁻, (■)O_{sub}2⁻, (◆)O_{ads}2⁻, (X)O_{ox}2⁻

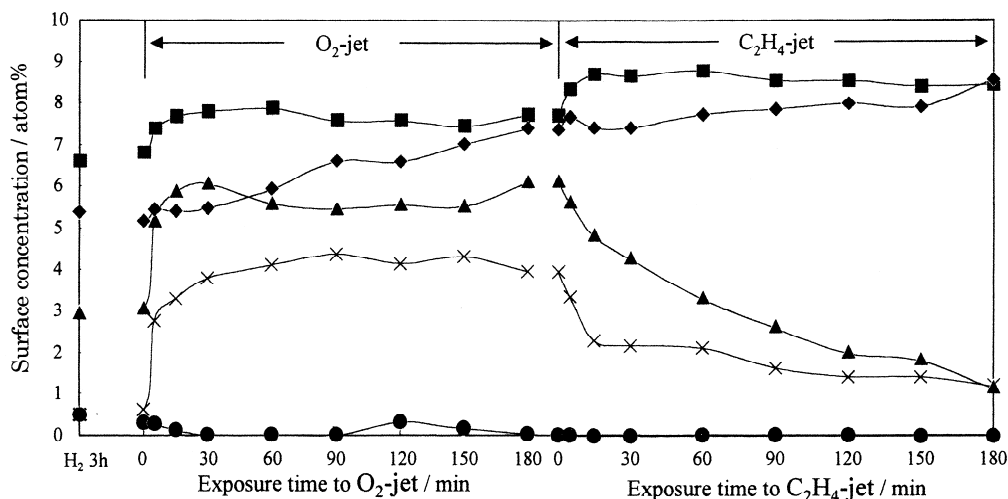


図8 O₂-jet, C₂H₄-jet 連続接触時の5種類の表面酸素種の濃度変化
(●)(O₂)_a, (▲)O₂⁻, (■)O_{sub}2⁻, (◆)O_{ads}2⁻, (X)O_{ox}2⁻

O_{ads}2⁻の継続的な増大はこの効果とステップ(c)の左側 (O_{ox}2⁻ → O_{ads}2⁻) への移行による O_{ox}2⁻の減少に起因していると考えられる。

583 Kでの C₂H₄-jet 接触時の各表面吸着酸素種の変化の態様は図7と同様であるが、変化は非常に穏やかで、組成比(O₂)_a / O₂⁻ / O_{sub}2⁻ / O_{ads}2⁻ / O_{ox}2⁻ は atom% 単位で接触開始直後は 0.0/1.4/9.0/3.8/5.0、3 h後は 0.0/0.4/8.4/4.3/2.8であった。

図8はD-series、即ち、1330 Paで4 h, H₂還元させた表面に直接 1.2×10⁻⁵ PaのO₂-jetを接触させ、引き続きC₂H₄-jetを接触させた時の解析結果を示している。O₂-jetに接触中、O₂⁻とO_{ox}2⁻が激しく増大し、60 min以降はほぼ一定となった。一方、O_{ads}2⁻の増大は続き、O_{sub}2⁻は初期に若干増大したが、60 min以降はほとんど変動しなかった。O₂⁻, O_{ox}2⁻, O_{sub}2⁻は早急に飽和状態に近づき、O_{ads}2⁻のみが増大を続けているように見える。

引き続き、C₂H₄-jetを接触させるとO₂⁻が激しく減少し始め長時間にわたって減少を続けた。O_{ox}2⁻は初期30 minで半減し以降緩やかな減少を示した。O_{sub}2⁻は30 minまで増大し、その後は変化していない。このO_{sub}2⁻の増大はO_{ox}2⁻の急激な減少に対応しているように見える。O_{ads}2⁻は緩やかな増大を続け、(O₂)_aは存在しなかった。唯一増大を示したO_{ads}2⁻の微増は、前述したように、C₂H₄とO₂⁻との反応でC₂H₄O分子が生成したあとに残されるO_{ads}2⁻によるものと思われる。一方、O_{ads}2⁻はC₂H₄と反応して燃焼中間体(C₂H₄・O)_{ads}を作ると考えられている⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾⁽²²⁾⁽²³⁾が、10⁻⁵ Pa台での環境下では(C₂H₄・O)_{ads}の表面滞留はほとんど起き

ていないと思われる。これは図1におけるB-seriesおよびD-seriesのC1sスペクトルの出現/増大が観測されていないことから支持される。O₂-jet接触時のO₂⁻種の増加、C₂H₄-jet接触中のO₂⁻の確実な減少はC₂H₄とO₂⁻の反応の証左と考えられるが、本実験ではガス分析を行っていないので想像の域を脱し得ないが、傍証データにはなり得るであろう。

3.6 混合ガス(O₂+C₂H₄)-jet 接触

CsRe-Ag触媒上でのC₂H₄酸化反応において酸化エチレンC₂H₄Oを生成する反応活性種としてスーパーオキシドO₂⁻が考えられている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。しかもCsRe-Ag触媒はC₂H₄/O₂=30/8のガス組成で最も安定した活性と選択性を発揮する⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。ここで、PTC内で563 K, 655 Pa, 3 hのH₂還元後、同条件でO₂酸化をした表面上にO₂、C₂H₄/O₂=8/30とC₂H₄/O₂=30/8の混合ガス、およびC₂H₄の各gas-jetを接触させた時の60~180 minの平均組成比(O₂)_a / O₂⁻ / O_{sub}2⁻ / O_{ads}2⁻ / O_{ox}2⁻を表3に示した。このときのCs3d_{5/2}, Re4f_{7/2}, O1sはそれぞれ

表3 O₂, C₂H₄および(O₂+C₂H₄)のgas-jetに接触中の表面吸着酸素種の平均組成比

Gas-jet	Core spectrum comp. (%)					C _O ^a (atom%)
	(O ₂) _a	O ₂ ⁻	O _{sub} 2 ⁻	O _{ads} 2 ⁻	O _{ox} 2 ⁻	
O ₂	2	7	70	16	5	23.5
O ₂ /C ₂ H ₄ =31/8	2	9	75	11	3	17.8
O ₂ /C ₂ H ₄ =8/30	2	14	75	6	3	31.6
C ₂ H ₄	1	6	78	10	5	26.0

^a Oの平均表面濃度。

724.1, 45.2, 530.5 eV を示し、Cs と Re の表面濃度はそれぞれ 3.6±0.6, 2.7±0.7 atom% であった。用いた試料の前歴が異なるので、Re 濃度が大きく、また、O_{sub}²⁻ のスペクトルは ReO₃, Re₂O₇ の O1s と重なるので非常に大きくなっている⁽¹⁴⁾。しかし、

表 3 によれば O₂⁻ の存在比は C₂H₄/O₂=30/8 のときに最も高く、表面酸素濃度も大きい。これら結果は実際の反応時の最適ガス組成に良く対応している。

表 4 試料環境変化に伴う BE, 表面濃度比, O1s コアスペクトル比の変化
(前処理後、活性ガスへの接触後の終状態での測定値。前処理、
活性ガスへの接触、および XPS 測定は 483 K, 3h で行われた)

Pretreatment				Examination			
Exposure	BE (eV)			Exposure	BE (eV)		
	Cs3d _{5/2}	Re4f _{7/2}	O1s		Cs3d _{5/2}	Re4f _{7/2}	O1s
655 Pa-H ₂	724.6	40.6	530.6	133 Pa-O ₂	724.1	46.2	530.9;529.2s ^d
1330 Pa-H ₂	724.6	40.8;47.2 s ^d		1.2x10 ⁻⁵ Pa-O ₂ -jet	724.6	40.6;43.7s;46.5s	
		530.6				530.8;528.9s	
655 Pa- C ₂ H ₄ ^a	724.2	45.8	530.9;529.2s	1.2x10 ⁻⁵ Pa-O ₂ -jet	724.0	46.2	530.9;529.2s
Ar ⁺ -spatt ^b	725.2	40.9	531.3	5x10 ⁻⁶ Pa-O ₂ -jet	724.6	45.3	530.5;528.9s
655 Pa-O ₂	723.7	45.8	530.9;529.2s	133 Pa-C ₂ H ₄	724.2	45.8	530.9;529.2s
655 Pa-O ₂	723.8	45.8	530.9;529.2s	1.2x10 ⁻⁵ Pa-C ₂ H ₄ -jet	724.1	46.0	530.9;529.2s
655 Pa-O ₂ ^c	724.4	46.1;42.8s		133 Pa-(O ₂ +C ₂ H ₄)	724.5	46.1;42.9s	
		531.4;529.2s				531.3;529.3s	
655 Pa-O ₂ ^c	724.1	45.1	530.5	1.2x10 ⁻⁵ Pa-(O ₂ +C ₂ H ₄)-jet	724.1	45.2	530.5
Exposure	Surf. conc. ratio (atom%).			Exposure	Surf. conc. ratio (atom%)		
	Cs / Re / O / Ag				Cs / Re / O / Ag		
655 Pa-H ₂	13.9/4.9/18.8/62.4			133 Pa-O ₂	6.4/0.6/16.1/76.9		
1330 Pa-H ₂	12.8/4.1/15.8/67.3			1.2x10 ⁻⁵ Pa-O ₂ -jet	11.8/2.6/25.1/60.5		
655 Pa-C ₂ H ₄ ^a	7.0/0.8/19.9/72.3			1.2x10 ⁻⁵ Pa-O ₂ -jet	6.1/0.6/25.2/68.1		
Ar ⁺ -spatt ^b	12/0.5/16/72			5x10 ⁻⁶ Pa-O ₂ -	14/0.8/27/58		
655 Pa-O ₂	7.4/0.7/23.2/68.7			133 Pa-C ₂ H ₄	6.1/0.6/18.8/74.5		
655 Pa-O ₂	6.6/0.8/20.7/71.1			1.2x10 ⁻⁵ Pa-C ₂ H ₄ -jet	6.2/0.7/17.4/75.7		
655 Pa-O ₂ ^c	10.6/0.4/17.3/71.7			133 Pa-(O ₂ +C ₂ H ₄)	10.5/0.4/18.3/70.8		
655 Pa-O ₂ ^c	3.2/2.9/30.6/63.3			1.2x10 ⁻⁵ Pa-(O ₂ +C ₂ H ₄)-jet	3.9/2.5/31.6/62.0		
Exposure	Surf. conc. ratio of			Exposure	Surf. conc. ratio of		
	O1s (atom%)				O1s (atom%)		
	(O ₂) _g /O ₂ ⁻ /O _{sub} ²⁻ /O _{ads} ²⁻ /O _{ox} ²⁻				(O ₂) _g /O ₂ ⁻ /O _{sub} ²⁻ /O _{ads} ²⁻ /O _{ox} ²⁻		
655 Pa-H ₂	1.1/6.0/8.0/3.7/0.0			133 Pa-O ₂	0.2/0.0/9.3/1.7/5.0		
1330 Pa-H ₂	0.4/2.9/6.6/5.4/0.5			1.2x10 ⁻⁵ Pa-O ₂ -jet	0.1/5.9/7.7/7.3/4.1		
655 Pa-C ₂ H ₄ ^a	0.2/0.1/10.7/6.2/2.7			1.2x10 ⁻⁵ Pa-O ₂ -jet	0.0/2.1/9.8/8.2/5.2		
Ar ⁺ -spatt ^b	1.6/1.3/9.3/3.8/0.0			5x10 ⁻⁶ Pa-O ₂ -jet	1.3/2.4/7.6/6.2/9.5		
655 Pa-O ₂	0.2/1.9/10.7/5.2/5.3			133 Pa-C ₂ H ₄	0.0/0.0/10.1/8.4/0.5		
655 Pa-O ₂	0.6/1.7/9.0/4.4/5.1			1.2x10 ⁻⁵ Pa-C ₂ H ₄ -jet	0.0/0.8/9.0/7.1/0.5		
655 Pa-O ₂ ^c	0.0/2.9/6.4/4.4/3.7			133 Pa-(O ₂ +C ₂ H ₄)	0.0/1.2/8.6/5.4/3.0		
655 Pa-O ₂ ^c	0.3/4.2/24.3/1.7/0.2			1.2x10 ⁻⁵ Pa-(O ₂ +C ₂ H ₄)-jet	0.6/4.4/23.7/1.9/1.0		

^a この前に H₂, 3 h 引き続き O₂, 3 h の処理を PTC 内で行なっている(表 1 を参照)。

^b 室温, 1 x10⁻⁵ Pa-Ar, 3 kV, ラスター7 で 5 min のアルゴンスパッタリング。

^c 563 K での処理。 ^d s はショルダーピークを表す。

3.7 表面状態と接触ガス圧力の関係

本研究のもう一つの目的、異なる圧力の下で接触させた表面にどんな差異が生じているかを調べることである。表 4 は、これまでに CsRe-Ag 上で得られた測定結果を示している。133 Pa-O₂, 133 Pa-C₂H₄, 133 Pa-(O₂+C₂H₄)-jet に関する結果は前報⁽¹⁴⁾、Ar⁺-sputtered 表面に関する結果は既報⁽⁹⁾で報告したものであり、ほかは本研究で得られたものである。なお、混合ガス接触に用いた試料表面は前処理温度以外にそれぞれの前歴が異なるので、二者を直接比較することは難しい。

最初に、本研究で使用された 655 Pa-H₂, 655 Pa-O₂ での前処理で得られた表面状態は極めて優 O₂ と C₂H₄ の混合ガス(C₂H₄/O₂=30/8)に接触させた場合は、133 Pa と 1.2x10⁻⁵ Pa の双方において、ガス接触の前と後とでは Cs3d_{5/2}, Re4f_{7/2} の BE 値、Cs/Re/O/Ag の表面濃度比、および(O₂)_a/O₂⁻/O_{sub}²⁻⁻/O_{ads}²⁻/O_{ox}²⁻の組成比のいずれにおいても大きな差異は見られていない。即ち、一度酸素に曝された CsRe-Ag 表面が反応混合ガスに接触しても、表面状態はほとんど変わらないことを示している。

Ar⁺でスパッタされた表面上の Cs3d_{5/2} の BE、Cs/Re/O の表面濃度比、および表面吸着酸素種の組成比のいずれも、655 Pa-H₂ と 655 Pa-O₂ での前処理表面上の結果とは異なっている。これは Ar⁺-スパッタリングによって表面が変質していたためである。その後の 5x10⁻⁶ Pa の O₂-jet に接触させたれた再現性を示していることが明らかである。また、図 1 に示したように、C₂H₄ 接触後および C₂H₄-jet 接触中の表面上には炭素を含む物質は存在しなかった。このことは 10⁻⁵ Pa 以下ではそれらの表面濃度が少ない／表面滞留時間が短すぎるため測定不能であることを示唆している。

これまで、PTC 内での H₂ 還元では Re は全て Re⁰となっていたが、D-series の H₂ 還元表面の Re は十分に還元されていなかった(Re⁰/Re³⁺/Re⁷⁺=51/46/3)。これに 10⁻⁵ Pa 台の O₂-jet を接触させると Re⁰/Re³⁺/Re⁷⁺=44/20/36 まで酸化が進んだが、Cs3d_{5/2} の BE は 724.6 eV のままであった。一方、133 Pa-O₂ に接触させた場合、Re⁰は全て Re⁷⁺に、Cs3d_{5/2} は 724.1eV まで酸化されている。二つの H₂還元表面の表面濃度比 Cs/Re/O はほとんど同じであるが、133 Pa と 10⁻⁵ Pa の O₂ に接触させた終状態では全く異なっている。特に Cs と Re において著しい。PTC 内で O₂ に接触させた試料は分析室に移動させているので弱い吸着酸素は脱離するため、表面酸素濃度にも差が生じている。そのため

か、表面吸着酸素種の組成においても差がみられ、10⁻⁵ Pa のときは全酸素量の 53%が O₂⁻と O_{ads}²⁻で、133 Pa の場合は 89%が O_{sub}²⁻と O_{ox}²⁻であった。

以上の結果から、10⁻⁵ Pa 台の O₂ 接触では O の吸着は進行しても Cs と Re の十分な酸化は達成されていなかった、即ち、O₂ 酸化の場合は明らかに圧力差が認められる。一方、このような表面に 10⁻⁵ Pa 台の C₂H₄-jet を接触させた時は、前述したように、O₂⁻と C₂H₄は次のように反応するため、



酸素吸着平衡は左側へ傾き、表面酸素濃度は 25.1 から 19.3 atom%に減少すると共に、O_{ox}²⁻の減少と O_{ads}²⁻の増大も起きて (O₂)_a/O₂⁻/O_{sub}²⁻/O_{ads}²⁻/O_{ox}²⁻の濃度比は0.1/5.9/7.7/7.3/4.1 から0.0/1.2/8.3/8.5/1.3へと変化していたが、Cs と Re の酸化状態と表面濃度には大きな変化は認められない。

つぎに、655 Pa-O₂ で酸化した表面に 133 Pa-C₂H₄ と 10⁻⁵ Pa の C₂H₄-jet を接触させたときの終状態において、双方の Cs3d_{5/2}, Re4f_{7/2} は一致しており、表面濃度比 Cs/Re/O にも大きな差異はない。表面吸着酸素種の組成比においても同様である。即ち、この場合は圧力依存性は認められない。

PTC 内で O₂ 酸化した後 C₂H₄ で還元した表面に 10⁻⁵ Pa の O₂-jet を接触させたときの終状態では、表面吸着酸素種の組成比は O₂-jet 接触後に近いが、表面濃度比 Cs/Re/O はむしろ C₂H₄, C₂H₄-jet 接触時の数値に近かった。

時の終状態の表面も他者とは異なっている。

以上、本研究で用いた圧力範囲内では、あらかじめ酸素酸化された CsRe-Ag 表面に(O₂+C₂H₄)の混合ガス、C₂H₄を接触させたときの終状態における Cs と Re の酸化状態、表面濃度比、および表面吸着酸素種の組成比とガス圧力との間には、著しい依存性は見られていない。

4 結 論

本研究で用いた CsRe-Ag 触媒表面の C₂H₄ エポキシ化反応に対する活性状態変化は比較的緩慢であるため、汎用 XPS で解析可能な良質な Cs3d, Re4f, O1s, Ag3d スペクトルを一元素あたり 3~5 min で入手でき、添加元素の酸化状態と表面濃度の変化および 5 種類の表面吸着酸素種の姿を明らかにすることが出来た。特に、10⁻⁵ Pa 台の gas-jet 法で環境を変えた時の過渡(transient)領域における

添加元素の BE、表面濃度、5 種類の表面吸着酸素種の表面濃度の変動をダイナミックに、明確に、かつ詳細に見届けることができたことは評価できよう。しかし、in situ XPS 測定で最も知りたいことは、反応中の触媒表面で起きている吸着種、反応中間体の姿であり、このままでは迅速反応にも対応できない。これらを可能にするには、反応中間体その他表面化学種の寿命を延ばすこと、表面濃度を高めること、光電子の検出感度を高めることが必要である。緒言で触れたように、その最善の方法は放射光施設の軟 X 線の利用および AP-XPS の改良とソフトウェアの改良などによって、FT-IR, SERRS のように working states の情報が得られることを期待したい。

一方、133 Pa 台、10⁻⁵ Pa 台で到達し得る安定した表面状態(終状態)には、H₂還元表面に O₂のみを接触させる場合を除けば、大きな差異は生じていない。すなわち、UHV 下で調べた測定結果と実際の触媒反応中の表面状態には特別大きな差異はないと考えて良いようである。

文 献

- (1) M. Salmeron, R. Schlögel, Surf. Sci. Rep., Vol.63, (2008), p169-199..
- (2) D. F. Ogletree, H. Bluhm, G. Lebedev, C. S.Fadley, Z. Hussain, M. Salmeron, Rev. Sci. Instrum., Vol.73, (2002), p3872-3877.
- (3) D. Teschner, J. Borsodi, A. Woortsch, Z. Révay, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, S. D. Jackson, R. Schlögel, Science, Vol.320, (2008), p86-89.
- (4) 近藤 寛, 触媒, 53 巻, (2011), p183-189.
- (5) P. Zhu, T. Shimada, H. Kondoh, I. Nakai, M. Nagakasa, T. Ohta, Surf. Sci., Vol.565, (2004), p232-242.
- (6) J. Y. Chung, F. Aksoy, M. Grass, H. Kondoh, P. Ross Jr., Z. Liu, B. S. Mun, Surf. Sci. Lett., Vol.603, (2009), pL35-L38.
- (7) F. Tao, M. F. Grass, Y. Zhang, D. R. Buther, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Science, Vol.322, (2008), p932-934.
- (8) 鈴木英之, 菖蒲明己, 日化, (1992), p930-937.
- (9) 菖蒲明己, 鈴木英之, 我孫子勤, 表面科学, 14 巻, (1993), p558-564.
- (10) 内田浄孝, 菖蒲明己, 表面科学, 15 巻, (1994), p393-399.
- (11) K. Uchida, A. Ayame, Surf. Sci., Vol.357-358, (1996), p170-175.
- (12) 菖蒲明己, 新谷龍二, 八木原幸彦, X 線分析の進歩, 28 巻, (1997), p63-84.
- (13) 菖蒲明己, 鈴木英之, 新谷龍二, 諸橋智彦, 分析化学, 40 巻, (1991), p717-722.
- (14) 宮本政明, 荒山岳人, 菅原陽司, 千田卓也, 菖蒲明己, 室蘭工業大学紀要, 59 巻, (2010), p21-35.
- (15) 菖蒲明己, 室蘭工業大学機器分析センター年報, 6 号, (2003), p8-15.
- (17) P. A. Kilty, N. C. Rol, W. M. H. Sachtler, Proc. 5th Intern. Congr. Catal., Palm Beach, No.64, (1972), p.929-943.
- (18) R. B. Clarkson, A. C. Cirillo Jr., J. Catal. Vol.33, (1974), p392-401.
- (19) H. Nakatsuji, H. Nakai, K. Ikeda, Y. Yamamoto, Surf. Sci. Vol.384, (1997), p315-333.
- (20) D. I. Kondarides, G. N. Papatheodorou, C. G. Vayenas, X. E. Verykios, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Vol.97, (1993), p709-720.
- (21) K. Yokozaki, H. Ono, A. Ayame, Appl. Catal., Vol.335, (2008), p121-136.
- (22) E. L. Force, A. T. Bell, J. Catal. Vol.38, (1975), p440-460.
- (23) L. Ya. Margolis 著, 小室 勲訳, 炭化水素の接触酸化(原本:“ Geterogennoye Kataliticheskoye Okislenye Uglevodorodov”, Izd. Khimiya, Leningradoskoe Otdelnie, 1967), (榊横川書房, 東京, (1971), p39-45.
- (24) A. M. Lauritzen, Shell Intern. Res. Maatchappij, B. V., US Patent 4,761,394, (1988) .
- (25) A. Ayame, Y. Uchida, H. Ono, M. Miyamoto, T. Sato, H. Hayasaka, Appl. Catal., Vol.244, (2003), p59-70.
- (26) 高田 旬, 触媒, 38 巻, (1996), p212-217